

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06256714  
PUBLICATION DATE : 13-09-94

APPLICATION DATE : 04-03-93  
APPLICATION NUMBER : 05043462

APPLICANT : KANSAI PAINT CO LTD;

INVENTOR : ITO SATORU;

INT.CL. : C09D175/04 C09D175/04 C09D 5/00 C09D163/00

TITLE : COATING COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain a coating composition useful for a coating film product, having excellent chipping resistance, comprising a urethane modified polyester resin, a block polyisocyanate compound, a melamine resin, an epoxy resin and specific pigment.

CONSTITUTION: This coating composition comprises (A) 50-70wt.% of a urethane modified polyester resin, (B) 5-20wt.% of a block polyisocyanate, (C) 10-30wt.% of a melamine resin (preferably mixture of imino group-containing melamine resin and etherified melamine resin), (D) 1-10wt.% of an epoxy resin (preferably glycidyl ether of polyphenol) and (E) 200-300wt.% of pigment (preferably titanium white or diatomaceous earth) in the ratio of 43-75wt.%, preferably 45-60wt.% in the cured coating film. The preferable constitution ratio is 55-65wt.% of the component A, 8-15wt.% of the component B, 12-28wt.% of the component C, 3-6wt.% of the component D and 220-260wt.% of the component E. The components B and C act as a curing agent (cross-linking agent).

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

(19)【発行国】日本国特許庁 (JP)

(12)【公報種別】公開特許公報 (A)

(11)【公開番号】特開平6-256714

(43)【公開日】平成6年(1994)9月13日

(54)【発明の名称】塗料組成物

(51)【国際特許分類第5版】

C09D175/04 PHP 8620-4J

PHQ 8620-4J

5/00 PSD 6904-4J

163/00 PKK 8830-4J

【審査請求】未請求

【請求項の数】1

【出願形態】OL

【全頁数】6

(21)【出願番号】特願平5-43462

(22)【出願日】平成5年(1993)3月4日

(71)【出願人】

【識別番号】000001409

【氏名又は名称】関西ペイント株式会社

【住所又は居所】兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72)【発明者】

【氏名】藤原 英昭

【住所又は居所】兵庫県尼崎市神崎町33番1号 関西ペイント株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】岡 俊良

ISTA's ConvertedKokai(tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel:800-430-5727)

(19)【Publication Office】Japanese Patent Office (JP)

(12)【Kind of Document】Japan Unexamined Patent Publication (A)

(11)【Publication Number of Unexamined Application (A)】Japan Unexamined Patent Publication Hei 6-256714

(43)【Publication Date of Unexamined Application】1994(1994) September 13 days

(54)【Title of Invention】PAINT COMPOSITION

(51)【International Patent Classification 5th Edition】

C09D175/04 PHP 8620-4J

PHQ 8620-4J

5/00 PSD 6904-4J

163/00 PKK 8830-4J

【Request for Examination】Examination not requested

【Number of Claims】1

【Form of Application】OL

【Number of Pages in Document】6

(21)【Application Number】Japan Patent Application Hei 5-43462

(22)【Application Date】1993 (1993) March 4 day

(71)【Applicant】

【Applicant Code】000001409

【Name】KANSAI PAINT CO. LTD. (DB 69-057-2714)

【Address】Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33-1

(72)【Inventor】

【Name】Fujiwara Hideaki

【Address】Inside of Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-cho 33-1 Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714)

(72)【Inventor】

【Name】Oka Shigeru

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市神崎町 33番1号 関西ペイント株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 丸橋 紳鶴朗

【住所又は居所】 兵庫県尼崎市神崎町 33番1号 関西ペイント株式会社内

(72) 【発明者】

【氏名】 伊藤 悟

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント株式会社内

(74) 【代理人】

【弁理士】

(57) 【要約】

【目的】 本発明は、耐チッピング性の優れた塗料組成物を提供することを目的とする。

【構成】 本発明の塗料組成物は、(A) ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B) ブロックポリイソシアネート化合物、(C) メラミン樹脂、(D) エポキシ樹脂及び(E) 顔料を主成分とし、且つ(E) 成分の含有率が上記(A) ~ (D) 成分の合計量に対し200~300重量%であり、しかも硬化塗膜中43~75容積%である塗料組成物である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B) ブロックポリイソシアネート化合物、(C) メラミン樹脂、(D) エポキシ樹脂及び(E) 顔料を主成分とし、且つ(E) 成分の含有率が上記(A) ~ (D) 成分の合計量に対し200~300重量%であり、しかも硬化塗膜中43~75容積%であることを特徴とする塗料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、特に耐チッピング性の

【Address】 Inside of Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-chō 33-1 Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714)

(72) 【Inventor】

【Name】 Maruhashi Shin Shirou

【Address】 Inside of Hyogo Prefecture Amagasaki City Kazaki-chō 33-1 Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714)

(72) 【Inventor】

【Name】 Ito Satoru

【Address】 Inside of Kanagawa Prefecture Hiratsuka City Higashi-Yawata 4-Chome 17-1 Kansai Paint Co. Ltd. (DB 69-057-2714)

(74) 【Attorney(s) Representing All Applicants】

【Patent Attorney】

(57) 【Abstract】

【Objective】 This invention designates that paint composition where chipping resistance is superior is offered as objective.

【Constitution】 Paint composition of this invention, (A) urethane-modified polyester resin, (B) block polyisocyanate compound, (C) melamine resin, designates (D) epoxy resin and (E) pigment as main component, it is a paint composition which content of (E) and (E) component is a 200 to 300 weight % vis-a-vis the total amount of above-mentioned (A) to (D) component, furthermore it is a 43 to 75 volume % in the cured paint film

【Claim(s)】

【Claim 1】 (A) Urethane-modified polyester resin and (B) block polyisocyanate compound, (C) melamine resin, (D) epoxy resin and (E) pigment are designated as main component, paint composition which designates that the content of (E) and (E) component it is a 200 to 300 weight % vis-a-vis total amount of above-mentioned (A) to (D) component, furthermore it is a 43 to 75 volume % in the cured paint film as feature.

【Description of the Invention】

【0001】

【Field of Industrial Application】 This invention regards paint co

優れた塗料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】自動車外面の底部、ロッカーボルト及びドア下部等に塗装した塗膜は、走行中に跳ね上げられる砂利や小石等の衝撃破壊を受け、局的に斑点状に塗膜が剥離剝離する、所謂“チッピング現象”が多く見受けられる。その結果、塗膜外観が低下すると共に、塗膜剥離部分から被塗物である金属基材が露出し、そこから錆が発生する避け得なくなる。

【0003】従来、このチッピングによる塗膜の剥離等を防止するための耐チッピング性塗料として種々のものが知られており、例えば、ウレタン変性ポリエステル樹脂、メラミン樹脂及びエポキシ樹脂を主成分とする耐チッピング塗料が多く使用されている。しかしながら、斯かる塗料は、実用的な耐チッピング性能を得るために約150μm以上の厚さに塗装しなければならず、その結果、車体重量が増加する、塗装工程が煩雑になる、コストがアップする等の欠点を有している。しかも、塗膜が硬化前にタレたり、ワキが発生しやすいという問題をも有している。而して当業界ではこれらの欠点の解消がされた耐チッピング塗料の出現が強く望まれている。

【0004】本発明者らはこれらの欠点を解消した耐チッピング塗料を開発すべく鋭意研究を行なった結果、下記の塗料組成物が本発明の所期の目的を達成し得ることを見い出し、ここに本発明を完成した。本発明の特徴は、上記のウレタン変性ポリエステル樹脂、メラミン樹脂及びエポキシ樹脂を主成分とする耐チッピング塗料において、架橋剤としてメラミン樹脂とブロックポリイソシアネート化合物とを併用すること並びに顔料の重量含有率及び硬化塗膜中の容量含有率を特定の範囲に調整したところにある。

【0005】即ち、本発明は、(A)ウレタン変性ポリエステル樹脂、(B)ブロックポリイソシアネート化合物、(C)メラミン樹脂、(D)エポキシ樹脂及び(E)顔料を主成分とし、且つ該(E)成分の含有率が上記(A)～(D)成分の合計量に対して200～300重量%であり、しかも硬化塗膜中43～75容量%であることを特徴とする塗料組成物に係る。

【0006】以下に本発明の塗料組成物を構成する各成分について説明する。

ISTA's Converted Kokai (tm), Version 1.2 (There may be errors in the above translation. ISTA cannot be held liable for any detriment from its use. WWW: <http://www.intlscience.com> Tel: 800-430-5727)

imposition where especially chipping resistance is superior.

【0002】

【Prior Art and problem】 Bottom of automobile outside surface, in locker section and door bottom etc as for the coating which coating is done, during running gravel and the stone or other impact destruction to leap are received, in topical coating the impact peels off in lump, generally known "chipping phenomenon" you seemantly and are received. As a result, as coating external appearance decreases, metal substrate which is a item being painted from the paint peeling portion exposes, rust stops being possible to avoid occurs from there.

【0003】 Until recently, various ones are informed as chip-resistant paint in order to prevent exfoliation etc of coating by this chipping, chip-resistant paint which designates for example urethane-modified polyester resin, melamine resin and epoxy resin as main component is mainly used. But, such paint does not become if in order to obtain practical chipping resistance talent the coating it does not do in thickness of approximately 150 μm or greater, as a result, vehicle body weight increases, coating fabrication steps becomes troublesome, cost has had or other deficiency which up is done. Furthermore, coating drip is enough before hardening, it has possessed also problem that crack is easy to occur, therefore with this industry appearance of chip-resistant paint where cancellation of these deficiency is done is strongly desired.

【0004】 As for these inventors in order that chip-resistant paint which cancels these deficiency is developed as for result of doing diligent research, discovering fact that below-mentioned paint composition can achieve anticipated object of this invention, you completed this invention here. As for feature of this invention, are weight content of thing and pigment which jointly use with melamine resin and block polyisocyanate compound above-mentioned urethane-modified polyester resin, in chip-resistant paint which designates melamine resin and epoxy resin as the main component, as crosslinking agent and place where capacity content in cured paint film was adjusted specific range.

【0005】 Namely, this invention, (A) urethane-modified polyester resin, (B) block polyisocyanate compound, (C) melamine resin, designates (D) epoxy resin and (E) pigment as main component, it relates to the paint composition which designates that content of and said (E) component it is a 200 to 300 weight % vis-a-vis total amount of above-mentioned (A) to (D) component, furthermore it is a 43 to 75 volume % in cured paint film as feature.

【0006】 You explain concerning each component which forms paint composition of this invention below.

## (A) 成分：ウレタン変性ポリエステル樹脂

これは、ポリエステルポリオールと主としてジイソシアネートとを水酸基過剰の比率で反応させることによって得られる樹脂で、1分子中に2個以上の水酸基を有していることが好ましい。

[0008] ポリエステルポリオールは多塩基酸と多価アルコールとをエステル化反応させてなる1分子中に2個以上の水酸基を有する樹脂である。

[0009] 多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物で、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸及びこれらの無水物等の芳香族酸：コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバジン酸、マレイイン酸、フマル酸、イタコン酸及びこれらの無水物等の脂肪族酸：テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラブロムフタル酸、テトラクロルフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸及びこれらの無水物等の脂環族酸：等が挙げられる。

[0010] また、多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物で、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、水添ビスフェノールA、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン及びペンタエリトリット等が挙げられる。

[0011] これらの多塩基酸及び多価アルコールは、それぞれ1種もしくは2種以上を使用できる。更に、カプロラクトンの開環反応によって得られるポリエステル化合物もポリエステルポリオールとして使用できる。

[0012] 本発明では、上記ポリエステルポリオールとして、上記の芳香族酸等の硬質成分を含む硬質ポリエステル樹脂と、アジピン酸のような脂肪酸、ヘキサンジオール等の直鎖状グリコール及びカプロラクトン等のような軟質成分を含む軟質ポリエステル樹脂とを併用することが好ましい。その場合、両者の比率は、特に制限されないが、両成分の合計重量に基づいて、硬質ポリエステル樹脂が10～50重量%、軟質ポリエステル樹脂が90～50重量%の範囲が特に適している。

[0013] 本発明において、硬質ポリエステル樹脂とは、芳香環（例えば、ベンゼン環やナフタレン環等）を有する化合物を一部もしくは全部に使用してなるポリエステル樹脂であり、一方、軟質ポリエステル樹脂とは、直鎖状グリコール、直鎖状ジカルボン酸及びカプロラク

## (A) Component : Urethane-modified polyester resin

As for this, diisocyanate with resin which is acquired by reacting with ratio of hydroxy group excess, it is desirable polyester polyol and mainly to have possessed hydroxy group of 2 or more in 1 molecule.

[0008] Polyester polyol esterification reaction doing polybasic acid and polyhydric alcohol, is resin which possesses hydroxy group of 2 or more in 1 molecule which becomes.

[0009] As for polybasic acid with compound which possesses carboxyl group of 2 or more in 1 molecule, for example phthalic acid, isophthalic acid, terephthalic acid, trimellitic acid, pyromellitic acid and these anhydride or other aromatic acid; succinic acid, adipic acid, azelic acid, sebatic acid, the maleic acid, fumaric acid, itaconic acid and these anhydride or other aliphatic acid; tetrahydrophthalic acid, hexahydrophthalic acid, the tetra bromophthalic acid, tetrachloro phthalic acid, HET acid and himic acid and these anhydride or other cycloaliphatic acid; such as is listed.

[0010] In addition, as for polyhydric alcohol with compound which possesses hydroxy group of 2 or more in 1 molecule, you can list for example ethylene glycol, propylene glycol, the butylene glycol, hexanediol, diethylene glycol, neopentyl glycol, hydrogenated bisphenol A, glycerine, the trimethylol ethane, trimethylolpropane and pentaerythritol etc.

[0011] These polybasic acid and polyhydric alcohol can use one, two or more kinds respectively. Furthermore, you can use polyester compound which is acquired by ring-opening reaction of the caprolactone as polyester polyol.

[0012] With this invention, it is desirable to jointly use with flexible polyester resin which includes aliphatic acid, hexanediol or other straight chain glycol and caprolactone or other flexible component like hard polyester resin and the adipic acid which include above-mentioned aromatic acid or other hard component as above-mentioned polyester polyol. In that case, ratio of both is not restricted especially, but the hard polyester resin 10 to 50 weight % and flexible polyester resin range of 90 to 50 weight % especially are suitable on basis of total weight of both components.

[0013] Regarding to this invention, hard polyester resin using compound which possesses the aromatic ring (Such as for example benzene ring and naphthalene ring) for part or all, is polyester resin which becomes, polyester resin which one hand, flexible polyester resin, using straight chain glycol,

トンを一部もしくは全部に使用してなる、ベンゼン環やナフタレン環等の芳香環を含まないポリエステル樹脂を意味する。

【0014】上記ポリエステルポリオールと反応せしめられるポリイソシアネート化合物は、1分子中に遊離のイソシアネート基を2個以上有する化合物である。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート及びトリメチレンジイソシアネート等の脂肪族ジイソシアネート；イソホロジイソシアネート、メテレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）及びシクロヘキサンジイソシアネート等の脂環族ジイソシアネート；キシレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート及びビフェニレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート；等が挙げられる。これらは1種もしくは2種以上使用することができる。このうち、本発明の（A）成分には、脂肪族ジイソシアネート等を使用することが特に好ましい。

【0015】上記ポリエステルポリオールとポリイソシアネート化合物との反応には通常のウレタン化反応の反応条件を広く適用することができる。

【0016】本発明で使用される（A）成分の数平均分子量としては15000～35000の範囲内が、また水酸基価としては50～200の範囲内が好ましい。

【0017】

（B）成分：ブロックポリイソシアネート化合物

これは、ポリイソシアネート化合物が有する遊離のイソシアネート基の殆どもしくは全てを活性水素を有するブロック剤で封鎖してなる化合物であって、ブロック剤の解離温度以上に加熱すると、ブロック剤が解離して、遊離のイソシアネート基が再生し、架橋剤として機能するものである。

【0018】上記ポリイソシアネート化合物としては、前記（A）成分の調製に使用するのに例示したポリイソシアネート化合物から選ばれる1種もしくは2種以上がいずれも使用できる。

【0019】ブロック剤としては、イソシアネート基と反応し得る活性水素を有する化合物であって、例えば、フェノール、クレゾール及びブチルフェノール等のフェノール系ブロック剤； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム及び $\gamma$ -アブチロラクタム等のラクタム系ブロック剤；メタノール、エタノール、ブロノール、ベンジルアルコール、メキシメタノール、グリコール醛、乳

straight chain dicarboxylic acid, and caprolactone for the part or all, becomes, does not include benzene ring and naphthalene ring or other aromatic ring is meant.

[0014] Polyisocyanate compound which reacts above-mentioned polyester polyol is compound which the 2 or more it possesses free isocyanate group in 1 molecule. Concretely, hexamethylene diisocyanate, trimethyl hexamethylene diisocyanate, lysine diisocyanate and trimethylene diisocyanate or other aliphatic diisocyanate; isophorone diisocyanate, methylene bis(cyclohexyl isocyanate) and cyclohexane diisocyanate or other cycloaliphatic diisocyanate; xylene diisocyanate, toluene diisocyanate, diphenylmethane diisocyanate and naphthalene diisocyanate and the biphenylene diisocyanate or other aromatic diisocyanate; such as is listed, one, two or more kinds you can use these. Among these, especially it is desirable in (A) component of this invention to use aliphatic diisocyanate etc.

[0015] Reaction condition of conventional urethane forming reaction can be applied to reaction with the above-mentioned polyester polyol and polyisocyanate compound widely.

[0016] As number average molecular weight of (A) component which is used with this invention inside of range of 15000 to 35000, inside range of 50 to 200 is desirable in addition as hydroxyl number.

[0017]

（B）Component : Block polyisocyanate compound

It is something where majority or all of free isocyanate group which the polyisocyanate compound has capped chain doing being a compound which becomes with blocking agent which possesses active hydrogen, when it heats to dissociated temperature or higher of blocking agent, the blocking agent doing dissociated, free isocyanate group regeneration does this, functions as the crosslinking agent.

[0018] As above-mentioned polyisocyanate compound, in each case can use one, two or more kinds which is chosen from polyisocyanate compound which was illustrated in order to use for manufacturing aforementioned (A) component.

[0019] As blocking agent, being a compound which possesses active hydrogen which can react with isocyanate group, for example phenol, cresol and butylphenol or other phenol type blocking agent;  $\epsilon$ -caprolactam,  $\delta$ -valerolactam and  $\gamma$ -butyrolactam or other lactam blocking agent; methanol, ethanol, propanol, benzyl alcohol, methoxy methanol, glycolic acid, lactic acid and methyl lactate or other alcohol

酸及び乳酸メチル等のアルコール系ブロック剤；ホルムアミドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、ベンゾフェノンオキシム及びシクロヘキサンオキシム等のオキシム系ブロック剤；マロン酸ジメチル、アセト酸エチル及びアセチルアセトン等の活性メチレン系ブロック剤；ブチルメルカプタン、ヘキシルメルカプタン、ドデシルメルカプタン、チオフェノール及びエチルチオフェノール等のメルカプタン系ブロック剤；アセトアニリド、アクリルアミド及び酢酸アミド等の酸アミド系ブロック剤、コハク酸イミド及びタル酸イミド等のイミド系ブロック剤；ジフェニルアミン、フェニルナフチルアミン、ナフチルアミン及びカルバゾール等のアミン系ブロック剤；イミダゾール及びエチルイミダゾール等のイミダゾール系ブロック剤；尿素、チオ尿素及びエチレン尿素等の尿素系ブロック剤；亜硫酸ソーダ及び亜硫酸カリ等の亜硫酸系ブロック剤；等が挙げられる。これらは1種もしくは2種以上使用できる。このうち、特にラクタム系ブロック剤やオキシム系ブロック剤を使用することが好ましい。

#### 【0020】(C) 成分：メラミン樹脂

メラミンにホルムアルデヒドを反応させてなるメチロール化メラミン、又はこのメチロール化メラミンに炭素数1～6の1価アルコールを反応させてなるエーテル化物等が使用できる。炭素数1～6の1価アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール及びこれらの異性体等が挙げられる。これらのアルコールによるエーテル化はメチロール化メラミンが有するメチロール基の全てをエーテル化（フルエーテル化）してもよいが、部分的であってもよい。また、上記メチロール化も、メラミン骨格のN原子に結合する水素原子の全てをメチロール化したもの、もしくは部分的にメチロール化してイミノ基（-NH）を残存せしめたものであっても差支えない。

【0021】特に、本発明の(C)成分としては、イミノ基含有メラミン樹脂（エーテル基が併存してもよい）とエーテル化メラミン樹脂（イミノ基含有せず）との混合物を使用することが好ましい。該両メラミン樹脂の混合比率は特に制限されないが、例えば両成分の合計重量を基準に、イミノ基含有メラミン樹脂が30～50重量%、エーテル化メラミン樹脂が70～50重量%の範囲が適している。

#### 【0022】(D) 成分：エポキシ樹脂

これは、1分子中に2個以上エポキシ基を有する樹脂であり、それ自身既知のものが使用できる。

【0023】具体的には、ポリフェノールをエピクロロヒドリンと反応させることによって得られるポリフェノ

blocking agent: formamide oxime, aceto aldoxime, aceto oxime, benzophenone oxime and cyclohexane oxime or other oxime blocking agent; dimethyl malonate, ethyl acetoacetate and acetylacetone or other active methylene blocking agent; butyl mercaptan, hexyl mercaptan, the dodecyl mercaptan, thiophenol and ethyl thiophenol or other mercaptan blocking agent; acetoanilide, acrylamide and theacetic acid amide or other acid amide type blocking agent, succinimide and phthalic acid imide or other imide blocking agent; diphenylamine, phenyl naphthyl amine, naphthyl amine and carbazole or other amine type blocking agent; imidazole and ethyl imidazole or other imidazole-based blocking agent; urea and thiourea and ethylene urea or other urea type blocking agent; the sodium sulfite and potassium sulfite or other sulfurous acid blocking agent; such as is listed, one, two or more kinds you can use these. Among these, especially lactam blocking agent and using oxime blocking agent are desirable.

#### 【0020】(C) Component : Melamine resin

Formaldehyde reacting, methylolated melamine which becomes or reacting, etherified product etc which becomes can use carbon number 1 to 6 monohydric alcohol for this methylolated melamine in melamine. As carbon number 1 to 6 monohydric alcohol, you can list for example methanol, ethanol, propanol, butanol, the pentanol, hexanol and these isomer etc. etherification due to these alcohol etherification (full etherification) may do all of methylol group which methylolated melamine has, but it is possible to be a partial. In addition, above-mentioned methylolation, those which all of the hydrogen atom which is connected to N atom of melamine skeleton methylolation are done. Or partially methylolation doing, imino group (- NH) being something which remains, there is not an inconvenience.

【0021】Especially, imino group-containing melamine resin (ether group may coexist.) with etherified melamine resin (imino group-containing not to do) with it is desirable as the (C) component of this invention, to use blend, mixing ratio of said both melamine resin especially is not restricted, but the total weight of for example both components imino group-containing melamine resin 30 to 50 weight % and etherified melamine resin range of the 70 to 50 weight % are suitable for reference.

#### 【0022】(D) Component : Epoxy resin

This 2 or more is resin which possesses epoxy group in 1 molecule, you can use that itself known ones.

【0023】Glycidyl ether of polyphenol which concretely, is acquired polyphenol by reacting with epichlorohydrin is ideal, for

ールのグリシジルエーテルが好適である。ここで使用できるボリフェノールとしては、例えば、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-ブロバン、4,4-ジヒドロキシベンゾフェノン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-エタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-インブタン、ビス(4-ヒドロキシ-tert-ブチルフェニル)-2,2-ブロバン、ビス(2-ヒドロキシナフチル)メタン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、ビス(2,4-ジヒドロキシフェニル)メタン、テトラ(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,2,2-エタン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフォン、フェノールノボラック及びクレゾールノボラック等が挙げられる。このうち、ビスフェノールタイプのものが適している。

【0024】(D) 成分としては、エポキシ当量180～500、好ましくは180～200の範囲のものが好ましい。

【0025】(E) 成分：顔料

通常の塗料用顔料を使用でき、特に制限はない。具体的には、チタン白、亜鉛華、カーボンブラック、ベンガラ、シアニンググリーン及びシアニンブルー等の着色顔料；亜鉛末、ジンククロメート、ストロンチウムクロメート、塩基性クロム酸鉛及び錫母状酸化鉄等の防錆顔料；炭酸カルシウム、クレー、珪藻土、ホワイトカーボン、ペントナイト、タルク、沈降性炭酸マグネシウム、炭酸バリウム及び硫酸バリウム等の体质顔料、等が好適である。更に、ガラスビーズ及び雲母粉等も使用できる。このうち、チタン白、珪藻土、炭酸バリウム、タルク、カーボンブラック等を使用することが好ましい。

【0026】本発明の塗料組成物は上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分を主成分とするものである。(A)成分は塗膜を形成する基体樹脂であって、ウレタン化することによって耐チッピング性を向上させると共に、他の塗膜の基本的性能を維持する。(B)及び(C)成分は、加熱により(A)成分と架橋反応する硬化剤(架橋剤)として作用する。この両成分を併用することによって、塗膜の可撓性と硬化性とのバランスが優れ、140°C以下の温度でも十分に架橋硬化し、耐チッピング性も良好である。等の技術的効果が得られたのである。従って、上記両成分のいずれかが欠けても本発明の目的は達成されない。例えば(B)成分が欠如すると可撓性が不十分となり、それに伴って耐チッピング性も低下する。一方、(C)成分が欠如すると140°C以下の加熱温度では架橋反応が十分でなく、チッピング剥離が増大し、しかも架橋硬化前に塗膜のタレ抵抗性が低下するので好ましくない。また、(D)成分は被塗面との付着性を向上させ、それに伴って耐チッピング性も向上せしめる。更に、(E)成分の配合量を上記した範

example bis(4-hydroxyphenyl)-2,2-propane, 4,4-di hydroxy benzophenone, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-ethane, bis(4-hydroxyphenyl)-1,1-isobutane and bis(4-hydroxy-*t*-butyl-phenyl)-2,2-propane, yotican list bis(2-hydroxy naphthyl) methane, 1,5-di hydroxy naphthalene, bis(2,4-di hydroxyphenyl) methane, tetra(4-hydroxyphenyl)-1,1,2,2-ethane, 4,4'-di hydroxy diphenyl-ether, the 4,4'-di hydroxy biphenyl sulfone, phenol novolak and cresol novolak etc as polyphenol which can be usedhere. Among these, those of bisphenol type are suitable.

【0024】(D) As component, those of range of epoxy equivalent 180 to 500 and preferably 180 to 200 are desirable.

【0025】(E) Component : Pigment

Be able to use pigment for conventional paint, there is not especially restriction. Concretely, titanium white, zinc white, carbon black, ferric oxide, cyanine green and the cyanine blue or other coloring pigment; zinc powder, zinc chromate, strontium chromate, basic lead chromate, and inorganic iron oxide or other rust prevention pigment; the calcium carbonate, clay, diatomaceous earth, white carbon, bentonite, talc, the sedimentary magnesium carbonate, barium carbonate and barium sulfate or other extender, such as is ideal. Furthermore, you can use also glass beads and mica powder etc. Among these, it is desirable to use titanium white, diatomaceous earth, barium carbonate, the talc and carbon black etc.

【0026】Paint composition of this invention is above-mentioned (A), (B), (C), (D) and something which designates (E) component as main component. (A) component being a substrate resin which forms coating, as chipping resistance it improves by urethane-modified doing, maintains basic performance of other coating. (B) and (C) component operates with heating (A) component and as curing agent (crosslinking agent) which the crosslinking reaction is done. Balance of flexibility and curability of coating is superior by jointly using this both components, even with temperature of 140°C or below crosslink curing does in the fully, also chipping resistance is good, or other technically effect acquired. Therefore, any of above-mentioned both components being lacking, the object of this invention is not achieved. When for example (B) component lacks, flexibility becomes insufficient, also chipping resistance decreases attendant upon that. On one hand, when (C) component lacks, with heating temperature of 140°C or below the crosslinking reaction not to be a fully, chipping exfoliation to increase, furthermore because drip

面に特定することによって、耐チッピング性、塗膜のタレ抵抗性等を向上せしめ、しかもワキ発生防止も可能となった等の技術的効果が發揮される。

【0027】本発明の塗料組成物における上記(A)、(B)、(C)、(D)及び(E)成分の構成比率は次の通りである。

【0028】まず、(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計重量を基準にして、(A)成分は50～70重量%、特に55～65重量%、(B)成分は5～20重量%、特に8～15重量%、(C)成分は10～30重量%、特に12～28重量%及び(D)成分は1～10重量%、特に3～6重量%が、それぞれ好ましい。そして、(E)成分は、上記(A)、(B)、(C)及び(D)成分の合計重量に対して200～300重量%、好ましくは220～260重量%であって、しかも本発明の塗料組成物によって形成される硬化塗膜中における含有率が43～75容量%、特に好ましくは45～60容量%である。(E)成分の含有率が(A)～(D)成分の合計重量に対して200重量%より少なくなるとタレやワキ等が発生し易くなり、一方逆に300重量%より多くなると塗膜の平滑性、耐チッピング性等が低下するので、いずれも好ましくない。また、硬化塗膜中における(E)成分の含有率が43容量%より少くなるとタレやワキ等が発生し易くなり、一方逆に75容量%より多くなると塗膜の平滑性、耐チッピング性等が低下するので、いずれも好ましくない。

【0029】本発明の塗料組成物は上記(A)～(E)成分を有機溶剤に混合分散せしめることによって得られる。これら成分の混合分散は既知の装置や器具を用いて行なうことができる。該塗料組成物には、(A)～(E)成分に加えて、更に、顎料分散剤、消泡剤、硬化調整剤及び沈降防止剤等を必要に応じて適宜配合できる。

【0030】本発明の塗料組成物は既知の方法で塗装することができ、その膜厚は制限されないが、75～120μm程度の薄膜でも耐チッピング性を十分に向上させることができる。そして、該塗膜は125～160°Cに加熱することによって架橋硬化する。

【0031】

resistance of coating decreases before crosslink curing, it is notdesirable. In addition, (D) component chipping resistance improves adhesiveness of coated surface improving attendant upon that. Furthermore, chipping resistance and drip resistance etc of coating improving, furthermore or other technically effect to which also cracking prevention has becomepossible is shown by specific doing in range which inscribed theblended amount of (E) component.

【0027】Proportion of above-mentioned (A), (B), (C), (D) and (E) component in thepaint composition of this invention is as follows.

【0028】First, as for (A) component 50 to 70 weight% and especially 55 to 65 weight%, as for the (B) component 5 to 20 weight% and especially 8 to 15 weight%, as for (C) componentas for 10 to 30 weight%, especially 12 to 28 weight% and (D) component i to 10 weight% and the especially 3 to 6 weight%, are desirable respectively with total weight of the (A), (B), (C) and (D) component as reference. And, as for (E) component, being a 200 to 300 weight% and a preferably 220 to 260 weight% vis-a-vis thetotal weight of above-mentioned (A), (B), (C) and (D) component, content inin cured paint film which is formed furthermore by paint composition of this invention is the 43 to 75 volume % and particularly preferably 45 to 60 volume %. When content of (E) component when it decreases than 200 weight%,vis-a-vis total weight of (A) to (D) component sauce and crack etc to belikely to occur, on one hand it becomes conversely more than the300 weight% because smoothness and chipping resistance etc of coating decrease, noneis desirable. In addition, when content of (E) component in in cured paint film decreases than 43 volume % sauce and crack etc to be likely to occur, whenon one hand it becomes conversely more than 75 volume %, because thesmoothness and chipping resistance etc of coating decrease, none is desirable.

【0029】Paint composition of this invention is acquired above-mentioned (A) to (E) component by theblending doing in organic solvent. To do making use of known equipment and tool it is possible theblending of these component. Furthermore, dispersant, foam inhibitor, curing regulator and antisettling agent etc theaccording to need can be combined appropriately in said paint composition in addition to (A) to (D) component.

【0030】Paint composition of this invention can do coating with known method, thefilm thickness is not restricted, but even with thin film of 75 to 120 μm extent inprovesis possible chipping resistance densely to fully. And, crosslink curing it does said coating by heating to 125 to 160 °C.

【0031】

【発明の効果】本発明の塗料組成物によって得られる効果は次の通りである。

【0032】(1) 薄膜でも耐チッピング性を十分向上させることができる。即ち、従来の耐チッピング用塗料では $150\mu\text{m}$ 以上の膜厚が必要であったが、本発明の塗料では $75\sim120\mu\text{m}$ 程度の薄膜でも、従来のものと同等もしくはそれ以上の耐チッピング性を有している。従って、塗装製品の軽量化、コストダウン、塗装工数の低減等が可能となった。

【0033】(2) 塗膜を低温で硬化させることができた。従来の上記耐チッピング性塗料では少なくとも $140^\circ\text{C}$ に加熱することが必要であったが、本発明の塗料では $140^\circ\text{C}$ 以下の温度で硬化できるので有利である。

【0034】(3) 上記のごとく薄膜塗装が可能なので、タレやワキ等発生が皆無となり、仕上り塗膜の平滑性、鮮映性及び光沢等が改良された。

【0035】(4) 本発明の塗料塗膜はタレやワキ等が発生し難い。現実的には、タレやワキ等の発生膜厚は、その目標値の2倍が必要とされており、例えば目標値が $75\sim120\mu\text{m}$ 程度薄膜でも、その2倍の $150\sim240\mu\text{m}$ の膜厚でタレやワキ等が発生しないことが要求されるが、本発明の通りはこの要求を十分に満足し、 $240\mu\text{m}$ であってもタレやワキ等の発生は認められない。

#### 【0036】

【実施例】以下に実施例を掲げて本発明をより一層明らかにする。尚、以下における「部」及び「%」は、いずれも原則として重量に基づく。

#### 【0037】1. 試料

##### (1) (A) 成分：

硬質ポリエステル樹脂：イソフタル酸 $100.53$ 部、トリメチロールプロパン $17.25$ 部、 $1,6$ -ヘキサンジオール $35.73$ 部及び $1,3$ -ブチレングリコール $29.49$ 部を用いてなるポリエステル樹脂。水酸基価 $136$ 、数平均分子量約 $1100$ であった。

【0038】軟質ポリエステル樹脂：ポリカプロラクトンポリオール（「プラクセル308」、ダイセル（株）製、商品名）。水酸基価 $200$ 、数平均分子量約 $850$ であった。

【Effects of the Invention】 Effect which is acquired by paint composition of this invention is as follows.

[0032] (1) Chipping resistance fully it can improve even with thin film. Namely, with paint for conventional resistance chipping film thickness of the  $150\mu\text{m}$  or greater was necessary, but with paint of this invention, it has possessed the chipping resistance of equality to conventional ones or above that even with thin film of  $75$  to  $120\mu\text{m}$  extent. Therefore, weight reduction of coating product, cost reduction and decrease etc of the coating fabrication steps became possible.

[0033] (2) It became possible to harden coating with low temperature. With conventional above-mentioned chip-resistant paint it was necessary at least to heat to  $140^\circ\text{C}$ , but because it can harden with paint of this invention with temperature of  $140^\circ\text{C}$  or below, it is profitable.

[0034] (3) As though it is a description above, because thin film coating is possible, occurrence such as drip and crack became nil, smoothness of finish coating, the reflectivity and gloss etc were improved.

[0035] (4) Paint coating of this invention is difficult to occur drip and crack etc. Actually, as for drip and crack or other departure raw film thickness, the 2-fold of goal value is needed, as for proverb goal value being the  $75$  to  $120\mu\text{m}$  extent thin film, it is required that drip and crack etc do not occur with film thickness of  $150$  to  $240\mu\text{m}$  of 2-fold, but taking this invention satisfies this request with fully, it is a  $240\mu\text{m}$  and drip and crack or other occurrence are not recognized.

#### [0036]

【Working Example(s)】 Putting out Working Example below, it makes this invention further clear. Furthermore, "part" and "%" in below in each case are based on weight as principle.

#### [0037] 1. sample

##### (1) (A) Component :

Polyester resin which becomes making use of hard polyester res in: isophthalic acid 100.53 part, trimethylolpropane 17.25 part, 1,6 - hexanediol 35.73 part and 1,3 - butylene glycol 29.49 part. It was a hydroxyl number 136 and a number-average molecular weight approximately 1100.

[0038] Flexible polyester resin: polycaprolactone polyol ("Placel 308" Daicel Chemical Industries Ltd. (DB 69-054-0729) make and trademark). It was a hydroxyl number 200 and a number-average molecular weight approximately 850.

【0039】ウレタン変性ポリエステル樹脂：硬質ポリエステル樹脂39部、軟質ポリエステル樹脂50部及びヘキサメチレンジイソシアネート11部を反応させてウレタン変性ポリエステル樹脂を得た。水酸基価は86、酸価5及び数平均分子量は2650であった。

【0040】(2)(B)成分：

(B-1)：εカプロラクタムでフルブロックしたヘキサンメチレンジイソシアネート

(B-2)：メチルエチルケトンオキシムでフルブロックしたリジンジイソシアネート

(3)(C)成分：

(C-1)：イミノ基含有メラミン樹脂（「サイメル703」、三井サイアナミド（株）製、商品名）

(C-2)：アルキルエーテル化メラミン樹脂（「ユーバン28SE」、三井東圧化学（株）製、商品名、イミノ基含有せず）

(4)(D)成分：

(D-1)：「エボン828」（シェル化学（株）製、商品名）

(D-2)：「エボン1001」（シェル化学（株）製、商品名）

(5)(E)成分：チタン白、バリタ、エロジル及びシリカを使用した。

【0041】II. 実施例及び比較例

上記した各成分を下記表1に示した比率で混合分散して耐チッピング性塗料を得た。

【0042】

[0039] Urethane-modified polyester resin: hard polyester resin 39 part, flexible polyester resin 50 part and hexamethylene diisocyanate 11 part reacting, it acquired urethane-modified polyester resin. As for hydroxyl number as for 86, acid number 5 and number-average molecular weight it was 2650.

[0040](2)(B) Component:

(B-1): Full block it did with ε caprolactam hexane methylene diisocyanate

(B-2): Full block it did with methylethylketone oxime lysine diisocyanate

(3)(C) Component:

(C-1): Imino group-containing melamine resin ("Cymel 703" Mitsui Cyanamid Ltd. make and trademark)

(C-2): Alkyl etherified melamine resin ("U-van 28SE" Mitsui Toatsu Chemicals Inc. (DB 69-053-6982) make, trademark and imino group-containing not to do)

(4)(D) Component:

(D-1): "Epon 828" (Shell Chemical (strain) Make, trademark)

(D-2): "Epon 1001" (Shell Chemical (strain) Make, trademark)

(5)(E) Component: titanium white, baryta, Aerosil and silica were used.

[0041] II. Working Example and Comparative Example

Blending doing with ratio which shows each component which is inscribed in below-mentioned Table 1 it acquired chip-resistant paint.

[0042]

【表1】

[Table 1]

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
A成分				
名称 量	A 60	A 67	A 60	A 67
B成分				
名称 量	(B-1) 12	(B-2) 10	(B-1) 12	(B-1) 12
C成分				
名称 量	(C-1) 9 13	(C-1) 6 12	(C-1) 8 13	(C-1) 9 13
D成分				
名称 量	(D-1) 6	(D-2) 5	(D-1) 6	(D-1) 6
E成分				
量1	220	250	180	320
量2	45	50	45	75

【0043】注) 量1: (A) ~ (D) 成分の合計量に対する重量%

量2: 硬化塗膜中の顔料の容量%

表の (A) ~ (D) 成分の配合量は固形分量。

#### 【0044】III. 性能試験結果

カチオン電着塗料を塗装し加熱硬化せしめてなる鋼板に、上記実施例及び比較例で得られた耐チッピング性を膜厚(硬化塗膜に基づく、以下同様)100  $\mu$ mになるように塗装し、130°Cで18分加熱し硬化せしめ、次いで熱硬化性ポリエステル樹脂系中塗り塗料を膜厚30  $\mu$ mに塗装し130°Cで18分加熱硬化せしめた後、熱硬化性ポリエステル樹脂系上塗り着色塗料を膜厚30  $\mu$ mに塗装し140°Cで18分加熱硬化せしめた。

[0043] Note: quantitative 1: (A) It confronts total amount of (A) ~ (D) component wt%

Quantitative 2: Volume % of pigment in cured paint film

As for compounded amount of (A) to (D) component in chart solids content.

[0044] III. performance test result

Coating it did cationic electrodeposited paint and thermosetting did in steel sheet which becomes, in order to become film thickness (It is based on cured paint film, similarity below) 100  $\mu$ m, coating it did the chipping resistance which is acquired with above-mentioned Working Example and Comparative Example, 18 min heated with 130 °C and hardened, coating did thermosetting polyester resin-based intermediate clear paint next in the film thickness 30  $\mu$ m and with 130 °C 18 min thermosetting, after doing, coating it did the thermosetting polyester resin-based topcoating colored paint in film thickness 30  $\mu$ m and 18 min thermosetting did with 140 °C.

【0045】実施例及び比較例で得た耐チッピング塗料の塗装性及び上記加熱硬化せしめた複層塗膜の性能試験を行なった。その結果を表2に示す。

【0046】

【表2】

試験項目	実施例		比較例	
	1	2	1	2
塗装性				
タレ限界膜厚(μm)	300	310	210	330
ワキ限界膜厚(μm)	280	300	200	310
塗膜性能				
耐チッピング(mm)	1.7	2.0	1.9	5.3
さび発生個数	0	0	0	3
仕上がり外観	○	○	○	×

【0047】試験方法は次の通りである。

【0048】タレ限界膜厚及びワキ限界膜厚：カチオン電着塗料を塗装し加熱硬化せしめてなる鋼板を準備した。これを垂直にし、上記実施例及び比較例で得た耐チッピング塗料をエアレスプレー装置（日本グレイ株式会社製、商品名「グラコエアレス塗装機」）を用い、薄膜から順次厚膜になるように勾配塗装した。塗装吐出圧は120kg/cm<sup>2</sup>、チップは#2140を使用した。塗装後、室温で7分放置してから、130°Cで30分加熱し硬化した。タレやワキが発生しない最大膜厚を調べた。

【0049】耐チッピング：飛石試験機（スガ試験機（株）製、商品名、「飛石試験機 JA-400」）を使用し、-20°Cにおいて、粒径4~6mmのみかけ石400gを、射出空気圧4kg/cm<sup>2</sup>で、上記上塗り塗装した試験塗板（射出口に対して45度傾斜させておく）に射出した。試験塗板におけるチップ傷サイズの大きいものから10個選び、その平均チッピング剥離直径を調べた。

【0050】さび発生個数：このように耐チッピング試

【0045】Painting behavior and performance test of multilayer cating which above-mentioned thermosetting of chip-resistant paint which is acquired with Working Example and Comparative Example is done was done. Result is shown in Table 2.

【0046】

【Table 2】

【0047】Test method is as follows.

【0048】Coating it did drip limit film thickness and crack limit film thickness : cationic electrodeposited paint and thermosetting did and it prepared steel sheet which becomes. It made this vertical, in order from thin film to become sequential thick film the chip-resistant paint which is acquired with above-mentioned Working Example and Comparative Example making use of the airless spray equipment ( Japan grey KK make and tradename " wobble " airless painting machine " ), gradient coating it did. As for coating discharge pressure as for 120 kg/cm<sup>2</sup> and tip #2140 was used. After after coating 7 min leaving with room temperature, 30 min it heated with 130 °C and hardened, maximum film thickness where drip and crack do not occur was inspected.

【0049】Resistance chipping : Flying stone test machine ( Suga Test Instruments Co., Ltd. (DB 69-070-8508) make and tradename " flying stone test machine JA-400 " ) was used, mukageishi 400g of particle diameter 4 to 6 mm with injection air pressure 4 kg/cm<sup>2</sup>, the injection was done in test coating plate (45 degrees inclining vis-a-vis injection mouth, it leaves) which above-mentioned topcoat painting is done in -20 °C. 10 choosing and even chipping exfoliation diameter were inspected from those where jp8 つぶ scar size in test coating plate is large.

【0050】Rusted number of occurrences : This way after resistance

試験後、5%の食塩水に室温2.5時間没漬してから、1週間外部に放置した後のさびの発生状況を調べた。表中の数字は1cm×1cm当たりのさび発生個数である。

【0051】仕上がり外観：目視判定。○は平滑性、鮮映性及び光沢等が良好、×は平滑性が劣り、鮮映性及び光沢等も十分でない、を示す。

chipping testing, after room temperature 2.5 hours soaking in the saline of 5%, after leaving in 1 week outside, you inspected the generation condition of rust. numeral of in the table is rusted number of occurrences of 1 cm X per cm.

[0051] Finishing external appearance: Visual determination. circ. smoothness, reflectivity or gloss etc good and the X smoothness being inferior, either reflectivity or gloss etc is not fully, it shows.